

## **Production of extrudates for use in detergents comprises extruding an anhydrous premix containing a water-soluble binder and lubricant**

**Patent number:** DE19848024  
**Publication date:** 2000-04-20  
**Inventor:** RAEHSE WILFRIED (DE); KUEHNE NORBERT (DE);  
PAATZ KATHLEEN (DE); SANDKUEHLER PETER (DE)  
**Applicant:** HENKEL KGAA (DE)  
**Classification:**  
- **International:** C11D3/37; C11D17/00; C11D3/37; C11D17/00; (IPC1-7): C11D17/00  
- **European:** C11D3/37B2; C11D17/00H8T  
**Application number:** DE19981048024 19981017  
**Priority number(s):** DE19981048024 19981017

**Report a data error here**

### **Abstract of DE19848024**

Production of extrudates for use in detergents comprises extruding an anhydrous premix containing a water-soluble binder and lubricant comprising (a) at least one solid ingredient that melts at the extrusion temperature or (b) a polymer swollen in a nonaqueous solution. Production of extrudates for use in detergents comprises extruding a free-flowing solid premix at a temperature of at least 45 deg C with a power input of 0.005-0.1 kWh/kg to produce extrudates with a maximum length or width of 1.4-35 mm, where: (a) the premix comprises individual or compounded ingredients that are solid at room temperature and 1 bar and have a melting or softening point of at least 45 deg C, optionally together with up to 10 wt.% of nonionic surfactants that are liquid at temperatures below 45 deg C and a pressure of 1 bar; (b) the premix is substantially anhydrous; and (c) the premix includes at least individual or compounded ingredient which is either (i) solid at 1 bar and temperatures below 45 deg C but molten under the processing conditions or (ii) a polymer swollen in a nonaqueous solution at room temperature and 1 bar, where (i) or (ii) acts as a water-soluble binder and lubricant during production of the agent (not defined) and acts as a disintegrant during redissolution of the agent in aqueous media.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 48 024 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 11 D 17/00**

②① Aktenzeichen: 198 48 024.5  
②② Anmeldetag: 17. 10. 1998  
④③ Offenlegungstag: 20. 4. 2000

**DE 198 48 024 A 1**

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Rähse, Wilfried, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Kühne,  
Norbert, 42781 Haan, DE; Paatz, Kathleen, Dr.,  
40589 Düsseldorf, DE; Sandkühler, Peter, Dr., 41812  
Erkelenz, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Verfahren zur Herstellung extrudierter Formkörper

⑤⑦ Extrudierten Formkörpern, welche im Rahmen bestimmter Größenordnungen beinahe beliebige Raumformen einnehmen können, werden durch ein Verfahren hergestellt, wobei ein festes und rieselfähiges Vorgemisch unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45°C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß

- Formkörper mit einem spezifischen Leistungseintrag von 0,005 bis 0,1 kWh/kg extrudiert werden, welche eine maximale Länge oder Breite L von 1,4 bis 35 mm aufweisen,
- das Vorgemisch Einzelrohstoffe und/oder Compounds, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45°C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45°C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthält,
- das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist,
- im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound eingesetzt wird, der entweder bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45°C in fester Form, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt bzw. vorliegen, oder
- bei einem Druck von 1 bar und bei Raumtemperatur ein in nichtwäßriger Lösung gequollenes Polymer darstellt bzw. darstellen,
- wobei diese Schmelze oder die nichtwäßrige Lösung des gequollenen Polymers als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung ...

**DE 198 48 024 A 1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von extrudierten Formkörpern, welche im Rahmen bestimmter Größenordnungen beinahe beliebige Raumformen einnehmen können und durch ein im wesentlichen wasserfrei durchgeführtes Extrusionsverfahren hergestellt werden.

Aus dem europäischen Patent EP-B-0 486 592 ist ein Verfahren zur Herstellung extrudierter Wasch- und Reinigungsmittel bekannt, wobei ein festes und rieselfähiges Vorgemisch unter Einsatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels bei Anwendung relativ hoher Drucke zwischen etwa 25 und 200 bar strangförmig verpreßt wird. Der Strang weist eine derartige Konsistenz auf, daß er nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung direkt auf vorbestimmte Granulatdimension geschnitten werden kann. Als Plastifizier- und/oder Gleitmittel werden insbesondere wäßrige Aniontensidpasten, wäßrige Polymerlösungen und/oder bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside genannt. Die so herstellbaren extrudierten Formkörper weisen im allgemeinen eine Größe bis 2 cm, vorzugsweise bis lediglich 0,8 cm auf, wobei das Länge-Durchmesser-Verhältnis vorteilhafterweise zwischen 1 : 1 und 3 : 1 liegt.

Aus dem europäischen Patent EP-B-0 518 888 ist ein Extruder bekannt, der zur Herstellung der genannten extrudierten Wasch- und Reinigungsmittel geeignet ist. Hierbei wird die Formmasse durch eine Vielzahl von Bohrungen gepreßt, die einen einlaßseitigen Bereich mit größerem und einen auslaßseitigen Bereich mit kleinerem Durchmesser aufweisen, wobei das Länge-Durchmesser-Verhältnis im einlaßseitigen Bereich zwischen 1,4 und 6 und im auslaßseitigen Bereich zwischen 0,3 und 2 liegt. Diese düsenartige Form der Bohrungen ist wichtig, um bei Drucken von 25 bar und darüber gleichmäßige und feste Granulate zu erhalten, die einen relativ kleinen Durchmesser haben, ohne daß die Bohrungen während des Betriebs des Extruders verstopfen. Eine gleichmäßige Verteilung der zu verarbeitenden Formmasse über den gesamten Querschnitt der Formgebungsplatte kann auch für den Fall ermöglicht werden, daß der Querschnitt der Formgebungsplatte wesentlich größer als der Querschnitt der Austrittsöffnung der Formmasse am Ende der Extruderschnecke ist. Dies wird dadurch erreicht, daß die Formmasse an einem innerhalb des Granulierkopfs des Extruders mit Abstand von der Extruderschnecke angeordneten und mit der Kegelspitze auf die Extruderschnecke weisenden Verteilerkörper – auch Verdrängerkegel genannt – vorbei durch die Bohrungen gepreßt wird. Weitere technische Daten können direkt der europäischen Patentschrift entnommen werden, auf die an dieser Stelle ausdrücklich verwiesen wird.

Die deutsche Patentanmeldung DE-A-43 19 577 beschreibt stückförmige Waschmittel, welche vor allem für die Textilwäsche von Hand und am offenen Gewässer verwendet und die üblicherweise durch Extrusion hergestellt werden. Für derartige Waschmittel in Stückform sind wesentliche Parameter eine ausreichende Härte und Bruchfestigkeit für den Transport sowie eine glatte Oberfläche bei der Verwendung, wobei die Stücke in feuchtem Zustand aber nicht aus der Hand rutschen dürfen, das Sumpfverhalten beibehalten und das Ausblühen vermieden werden soll. Waschmittelstücke werden beispielsweise in Strängen von etwa 6 cm Breite und 2,5 cm Höhe extrudiert und in Längen von etwa 8 cm geschnitten. Ein bevorzugter Inhaltsstoff von Waschmittelstücken ist Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 1000 bis 10000. Dieses Polyethylenglykol wie auch verschiedene andere Wachse werden als Plastifizier- und Gleitmittel eingesetzt, wobei dies in fester oder flüssiger Form, beispielsweise in geschmolzener Form, erfolgen kann. Zur Herstellung des zu extrudierenden Vorgemisches werden die festen Bestandteile mit den flüssigen bzw. geschmolzenen Bestandteilen vermischt. Anschließend wird ein bestimmter Wassergehalt zugesetzt, so daß der Gesamtwassergehalt in dem Gemisch etwa 5 bis 15 Gew.-% beträgt. Nach dem ersten Mischen erfolgt eine intensive Vermischung der einzelnen Komponenten, wobei ein feuchtes, leicht krümeliges oder klumpiges Vorgemisch erhalten wird, das in üblicher Weise einem Extruder zugeführt wird. Das im Vorgemisch zugeführte Wasser wird üblicherweise nicht weggetrocknet, sondern verbleibt in dem Produkt.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-97/08290 sind extrudierte Formkörper mit figürlich geformter Plättchen- oder Scheibenstruktur bekannt. Um derartige Extrudate stabil herstellen und lagern zu können, ist das wesentliche Merkmal die Einhaltung des Verhältnisses der größten Länge bzw. Breite des individuellen Teilchens "L" zur zugehörigen Plättchen- bzw. Scheibendicke "l" (Länge der Düsenbohrung) von oberhalb 1, 2 und insbesondere von wenigstens 1,5. Die größte Länge bzw. Breite (L) des individuellen Teilchens in der Draufsicht sollte dabei im Bereich von etwa 1, 2 bis 20 mm liegen. Die figurenhafte geformten extrudierten Teilchen können dabei im Innenbereich der figurenhafte ausgebildeten Fläche ein oder mehrere Lochformen vorsehen, die kreisrund, aber auch in beliebig anderer Form ausgestaltet sein können. Beispielhaft genannt wird die Sternform, die in ihrem Zentrum ein kreisrundes Loch aufweist. Wesentlich für die Herstellung derartiger Extrudate ist der Einsatz von Wasser oder wäßrigen Lösungen als Plastifizier- und/oder Gleitmittel, gegebenenfalls in Kombination mit anderen Plastifizier- und/oder Gleitmitteln, wobei das überschüssige Wasser nach der Extrusion und der Abschlaggranulation des ausgetretenen Stranges getrocknet wird, wodurch der Strang erhärtet. Derartig hergestellte Mittel zeigen zwar ein ausgezeichnetes Einspülverhalten über die Einspülkammern handelsüblicher Haushaltswaschmaschinen; das Auflösungsverhalten dieser figurenhafte gestalteten Extrudate war jedoch – insbesondere im Handwaschtest – noch verbesserungswürdig.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-98/12299 ist eine im wesentlichen wasserfrei durchgeführte Extrusion bekannt, wobei zunächst ein Vorgemisch hergestellt wird, welches aus Einzelrohstoffen und/oder Compounds, die bei Raumtemperatur und einem Druck von einem bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45°C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45°C und einem Druck von einem bar flüssige nichtionische Tenside zusammengesetzt ist. Dieses Vorgemisch wird unter Einsatz von Verdichtungskraften bei Temperaturen von mindestens 45°C extrudiert und anschließend gegebenenfalls weiterverarbeitet oder aufbereitet. Da das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist, d. h. kein flüssiges Wasser, das also nicht in Form von Hydratwasser oder Konstitutionswasser vorliegt, in Mengen von 2 Gew.-% oder darüber enthält, erfordert das Verfahren die Anwesenheit mindestens eines Rohstoffs oder Compounds, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45°C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber zumindest als partielle Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds bzw. -rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte hingegen desinte-



grierend wirkt. In der nicht vorveröffentlichten älteren Anmeldung PCT/EP97/05945 wird als Formgebungshilfsmittel ein in nichtwässriger Lösung gequollenes Polymer in dem im wesentlichen nicht-wässrigen Extrusionsverfahren eingesetzt, welches auch bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in flüssiger Form vorliegen kann. Produkte, welche über eine im wesentlichen nicht-wässrig durchgeführte Extrusion hergestellt wurden, zeigen nicht nur ein sehr gutes Einspülverhalten über die Einspülkammern handelsüblicher Haushaltswaschmaschinen, sondern weisen auch ein hervorragendes Löseverhalten auf, das gleichzusetzen ist mit dem Löseverhalten von feinteiligeren Pulvern, die eine wesentlich größere Oberflächen besitzen.

Die Aufgabe der Erfindung bestand nun darin, extrudierte Formkörper für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln stabil herzustellen, welche eine größte Länge oder Breite von mindestens 1,4 mm aufweisen und sich trotzdem in der wässrigen Flotte gut lösen.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung von extrudierten Formkörpern für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln, wobei ein festes und rieselfähiges Vorgemisch unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45°C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird, unter den Maßgaben, daß

- Formkörper mit einem spezifischen Leistungseintrag von 0,005 bis 0,1 kWh/kg extrudiert werden, welche eine maximale Länge oder Breite L von 1,4 bis 35 mm aufweisen,
- das Vorgemisch Einzelrohstoffe und/oder Compounds, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45°C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45°C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthält,
- das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist,
- im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound eingesetzt wird, der entweder bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45°C in fester Form, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt bzw. vorliegen, oder bei einem Druck von 1 bar und bei Raumtemperatur ein in nichtwässriger Lösung gequollenes Polymer darstellt bzw. darstellen,
- wobei diese Schmelze oder die nichtwässrige Lösung des gequollenen Polymers als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wässriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt.

Die extrudierten Formkörper weisen eine Länge oder Breite auf, die durch die Länge oder Breite der Bohrungen in der Lochdüsenplatte bestimmt wird. Da im Rahmen der Erfindung die unterschiedlichsten Formen extrudiert werden können, besitzen nur kreisförmige Bohrungen einen einheitlichen Durchmesser "d". Es sind jedoch auch Formen denkbar, welche verschiedene Länge oder Breiten aufweisen. Die maximale Länge oder Breite "L", welche im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch den Durchmesser kreisförmiger Bohrungen umfaßt, liegt vorzugsweise bei 3 bis 35 mm.

Vorteilhafte Ausführungsformen weisen maximale Längen oder Breiten "L" von 6 bis 20 mm und insbesondere von 8 bis 12 mm auf. Während bei der Durchführung eines wässrigen Verfahrens gemäß der internationalen Patentanmeldung WO-A-97/08290 das Verhältnis der maximalen Länge oder Breite "L" der extrudierten Formkörper zur zugehörigen Plättchen- bzw. Scheibendicke "l" der Düsenbohrungen für die Herstellung von stabilen Formkörpern einen wesentlichen Verfahrensparameter darstellte und dieser Wert oberhalb von 1,2 liegen mußte, ist dieser Wert für die erfindungsgemäß hergestellten extrudierten Formkörper mit einem deutlich geringeren Risiko behaftet. So weist die maximale Länge oder Breite "L" der extrudierten Formkörper vorzugsweise derartige Werte auf, daß das Verhältnis L zu l zwischen 0,1 und 10, insbesondere zwischen 0,2 und 3,0 und vorteilhafterweise zwischen 0,4 und 1,5 liegt.

Anders als im Fall der WO-A-97/08290, in der wasserhaltige Vorgemische extrudiert wurden, stellt das Verhältnis der maximalen Länge oder Breite L der extrudierten Formkörper und der zugehörige Plättchen- bzw. Scheibendicke l der Düsenbohrungen im Falle der im wesentlichen wasserfreien Extrusion keinen derart kritischen Faktor dar. Zwar hat es sich gezeigt, daß ein Verhältnis von oberhalb 1 : 1 Vorteile haben kann; ebenso sind aber auch Verhältnisse von 1 : 1 oder darunter bis sogar 0,05 möglich, wobei aber vorzugsweise wie oben bereits angegeben Verhältnisse von mindestens 0,1 eingehalten werden.

In Ausführungsformen, in denen zusätzlich noch eine maximale Höhe "H" der Formkörper angegeben werden kann, ist diese vorzugsweise derart gestaltet, daß das Verhältnis H zu L vorzugsweise 0,05 bis 15, insbesondere 0,1 bis 5 und vorteilhafterweise 0,3 bis 1,5 beträgt. Quaderförmige Ausführungsformen weisen beispielsweise die Abmessungen 10 mm × 10 mm × 5 mm oder 23 mm × 23 mm × 10 mm auf.

Bevorzugte Raumformen stellen gegebenenfalls Zylinder mit Verhältnissen H/L kleiner 1 oder größer 1 oder um 1 : 1, aber auch Quader mit Verhältnissen H/L kleiner 1 oder größer 1 sowie Würfel (H/L 1 : 1) dar. Weitere bevorzugte Raumformen sind Körper mit dreieckiger, sechseckiger oder achteckiger Grundfläche, wobei auch hier das H/L-Verhältnis kleiner als 1, größer als 1 oder um 1 liegen kann. Alle genannten Formkörper können auch als Hohlkörper ausgestaltet sein, wobei die Lochform – unabhängig davon, ob der Formkörper an sich eine kreisförmige oder eine eckige Grundfläche aufweist – eine kreisförmige oder eine eckige Grundfläche haben kann. Insbesondere ist es aber bevorzugt, Hohlkörper mit kreisförmigen Lochformen oder nicht-viereckige Formkörper mit Lochformen zu versehen, welche eine ebenso vieleckige Grundfläche aufweisen, beispielsweise also einen sechseckigen Formkörper mit einer sechseckigen inneren Aussparung zu versehen. In der Aufbereitung oder "online" im Extruder können diese Hohlkörper gefüllt werden, beispielsweise mit extrudierten Strängen oder mit bei der Verarbeitungstemperatur als Schmelzen vorliegenden Komponenten gefüllt werden, welche bei der Lagerung aushärten bzw. bei der Abkühlung erstarren. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können insbesondere solche Formkörper, welche ein H/L-Verhältnis von ca. 1 : 1 oder darüber aufweisen, in der Aufbereitung zu mehrschichtigen, gegebenenfalls auch mehrfarbigen, Formkörpern verpreßt

werden.

Selbstverständlich können auch die in der WO-A-97/08290 beschriebenen Figuren, insbesondere sternförmige, buchstaben-, pflanzen- und tierförmige, beispielsweise fischförmige Raumformen, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden. Es sei auch an dieser Stelle ausdrücklich auf die Offenbarung der WO-A-97/08290 hingewiesen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird mittels einer Extrusion durchgeführt, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-98/12299 beschrieben wird. Dabei wird ein festes und im wesentlichen rieselfähiges Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten. Das homogene und feste Vorgemisch enthält ein im wesentlichen wasserfreies Plastifizier-, Gleit- und Bindemittel, welches bewirkt, daß das Vorgemisch unter dem Druck bzw. unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird.

Das zu extrudierende feste und rieselfähige Vorgemisch ist im wesentlichen wasserfrei. Dabei ist im Rahmen dieser Erfindung unter "im wesentlichen wasserfrei" ein Zustand zu verstehen, bei dem der Gehalt an flüssigem, das heißt nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-% und insbesondere sogar unter 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, liegt. Wasser kann dementsprechend im wesentlichen nur in chemisch und/oder physikalisch gebundener Form beziehungsweise als Bestandteil der bei Temperaturen unterhalb 45°C bei einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegenden Rohstoffe beziehungsweise Compounds, aber nicht als Flüssigkeit, Lösung oder Dispersion in das Verfahren zur Herstellung des Vorgemisches eingebracht werden. Vorteilhafterweise weist das Vorgemisch insgesamt einen Wassergehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% auf, wobei dieses Wasser also nicht in flüssiger freier Form, sondern chemisch und/oder physikalisch gebunden vorliegt, und es insbesondere bevorzugt ist, daß der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder an Silikaten gebundenem Wasser im festen Vorgemisch nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7 Gew.-% und unter besonderer Bevorzugung maximal 2 Gew.-% bis 5 Gew.-% beträgt.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Inhaltsstoffe können – mit Ausnahme der gegebenenfalls vorhandenen bei Temperaturen unterhalb von 45°C und einem Druck von 1 bar flüssigen nichtionischen Tenside – separat hergestellte Compounds, aber auch Rohstoffe sein, welche pulverförmig oder partikulär (feinteilig bis grob), auf jeden Fall aber bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in fester Form vorliegen. Als partikuläre Teilchen können beispielsweise durch Sprühtrocknung hergestellte Beads oder (Wirbelschicht) Granulate etc. eingesetzt werden. Die Zusammensetzung der Compounds an sich ist unwesentlich für die Erfindung mit der Ausnahme des Wassergehalts, der so bemessen sein muß, daß das Vorgemisch wie oben definiert im wesentlichen wasserfrei ist und vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% an Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser enthält. Ebenso ist es möglich, daß im Vorgemisch feste Compounds eingesetzt werden, die als Träger von Flüssigkeiten, beispielsweise flüssigen nichtionischen Tensiden oder Silikonöl und/oder Paraffinen, dienen. Diese Compounds können Wasser in dem oben angegebenen Rahmen enthalten, wobei die Compounds rieselfähig sind und auch bei höheren Temperaturen von mindestens 45°C rieselfähig bzw. zumindest förderbar bleiben. Insbesondere ist es aber bevorzugt, daß im Vorgemisch Compounds mit maximal 10 Gew.-% und unter besonderer Bevorzugung mit maximal 7 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Vorgemisch, eingesetzt werden. Freies Wasser, also Wasser, das nicht in irgendeiner Form an einen Feststoff gebunden ist und daher "in flüssiger Form" vorliegt, ist vorzugsweise gar nicht im Vorgemisch enthalten, da bereits sehr geringe Mengen, beispielsweise um 0,2 oder 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Vorgemisch, ausreichen, um das an sich wasserlösliche Bindemittel anzulösen. Dies hätte zur Folge, daß der Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt herabgesetzt und das Endprodukt sowohl an Rieselfähigkeit als auch an Schüttgewicht verlieren würde.

Überraschenderweise hat es sich erwiesen, daß es keineswegs gleichgültig ist, an welchen festen Rohstoff bzw. in welchem festen Compound das Wasser gebunden ist. So ist das Wasser, das an Buildersubstanzen wie Zeolith oder Silikate (Beschreibung der Substanzen siehe unten), insbesondere wenn das Wasser an Zeolith A, Zeolith P bzw. MAP und/oder Zeolith X gebunden ist, als weniger kritisch anzusehen. Hingegen ist es bevorzugt, daß Wasser, welches an andere feste Bestandteile als an die genannten Buildersubstanzen gebunden ist, vorzugsweise in Mengen von weniger als 3 Gew.-% im Vorgemisch enthalten ist. In einer Ausführungsform der Erfindung ist es daher bevorzugt, daß der Gehalt an gebundenem Wasser im Vorgemisch nicht mehr als 10 Gew.-% beträgt und/oder der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder an Silikaten gebundenem Wasser weniger als 7 Gew.-% und insbesondere maximal 2 bis 5 Gew.-% beträgt. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn das Vorgemisch gar kein Wasser enthält, das nicht an die Buildersubstanzen gebunden ist. Dies ist technisch jedoch nur schwer zu realisieren, da in der Regel durch die Rohstoffe und Compounds zumindest immer Spuren von Wasser eingeschleppt werden.

Der Gehalt der im Vorgemisch eingesetzten festen Compounds an bei Temperaturen unterhalb 45°C nicht-wäßrigen Flüssigkeiten beträgt vorzugsweise ebenfalls bzw. zusätzlich bis zu 10 Gew.-%, vorteilhafterweise bis zu 6 Gew.-%, wiederum bezogen auf das Vorgemisch. Insbesondere werden in dem Vorgemisch feste Compounds eingesetzt, welche übliche bei Temperaturen unterhalb von 45°C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthalten, die nach allen bekannten Herstellungsarten – beispielsweise durch Sprühtrocknung, Granulierung oder Bedüsung von Trägerbeads – separat hergestellt wurden. Auf diese Weise können Vorgemische hergestellt werden, welche beispielsweise bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise darunter, insbesondere bis maximal 8 Gew.-% und beispielsweise zwischen 1 und 5 Gew.-% an nichtionischen Tensiden, bezogen auf das fertige Mittel, zulassen.

Der Schmelzpunkt ist diejenige Temperatur, bei der die flüssige und die feste Phase eines Stoffes bei etwa 1 bar Druck (bzw. genauer: bei 1,013 bar Druck) im thermodynamischen Gleichgewicht miteinander stehen. Am Schmelzpunkt geht somit ein Stoff vom geordneten festen in den ungeordneten flüssigen Zustand (Schmelzen) über. Für viele Substanzen, beispielsweise amorphe Stoffe, aber auch Polymere und Mischungen oder nicht 100%ig reine Stoffe, wird ein breiteres Schmelzintervall gemessen. Der Erweichungspunkt ist dabei die Temperatur, bei der diese Stoffe aufgrund von partiell vorliegenden Schmelzen in sich zusammenzusinken beginnen; der Erweichungspunkt kann dabei wesentlich tiefer liegen als die Temperatur, bei der die gesamte Substanz vollständig in den flüssigen Zustand erreicht hat.

Compounds, welche Wasser in der oben angegebenen Form enthalten und/oder als Träger für Flüssigkeiten, insbesondere für bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside dienen, also diese bei Raumtemperatur flüssigen Inhalts-



stoffe enthalten und erfindungsgemäß eingesetzt werden können, weisen auf keinen Fall einen Erweichungspunkt unterhalb 45°C auf. Ebenso weisen die separat eingesetzten Einzelrohstoffe einen Schmelzpunkt von wenigstens 45°C auf. Vorzugsweise liegt der Schmelzpunkt bzw. der Erweichungspunkt aller im Vorgemisch eingesetzten Einzelrohstoffe und Compounds oberhalb von 45°C und vorteilhafterweise bei mindestens 50°C.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 85 Gew.-% und mit besonderer Bevorzugung mindestens 90 Gew.-% der im Vorgemisch eingesetzten Compounds und Einzelrohstoffe einen wesentlich höheren Erweichungspunkt bzw. Schmelzpunkt auf als unter den Verfahrensbedingungen erreicht werden. In der Praxis werden die Verfahrenstemperaturen schon allein aus ökonomischen Gründen nicht oberhalb von 150°C, vorzugsweise nicht oberhalb von 120°C liegen. Somit werden mindestens 80 Gew.-% der eingesetzten Compounds und Einzelrohstoffe einen Erweichungspunkt bzw. Schmelzpunkt oberhalb von 150°C aufweisen. In der Regel liegt der Erweichungspunkt oder der Schmelzpunkt sogar weit oberhalb dieser Temperatur. Falls Inhaltsstoffe eingesetzt werden, die sich unter Temperatureinfluß zersetzen, beispielsweise Peroxybleichmittel wie Perborat oder Percarbonat, so liegt die Zersetzungstemperatur dieser Inhaltsstoffe bei einem Druck von 1 bar und insbesondere bei höheren Drucken, die in den erfindungsgemäßen und bevorzugten Extrusionsverfahren vorliegen, ebenfalls signifikant oberhalb von 45°C.

Das Vorgemisch kann zusätzlich zu den festen Bestandteilen bis etwa 10 Gew.-% bei Temperaturen unterhalb von 45°C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside, insbesondere die üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten alkoxylierten Alkohole, wie Fettalkohole oder Oxoalkohole mit einer C-Kettenlänge zwischen 8 und 20 und insbesondere durchschnittlich 3 bis 7 Ethylenoxideinheiten pro Mol Alkohol (genauere Beschreibung siehe unten). Die Zugabe der flüssigen nichtionischen Tenside kann in den Mengen erfolgen, die noch sicherstellen, daß das Vorgemisch in rieselfähiger Form vorliegt. In einigen Fällen kann daher der Gehalt an derartigen sogenannten flüssigen Tensiden auch höher als 10 Gew.-% liegen. In der Regel wird er aber unterhalb dieser Grenze von 10 Gew.-% liegen. Falls derartige flüssige Niotenside in das Vorgemisch eingebracht werden, so ist es bevorzugt, daß flüssige Niotenside und das desintegrierend wirkende Bindemittel getrennt voneinander in das Verfahren eingebracht werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die flüssigen Niotenside in einem kontinuierlichen Produktionsverfahren insbesondere mittels Düsen auf den Pulverstrom aufgebracht und von letzterem aufgesaugt.

Das Vorgemisch enthält aber in einer bevorzugten Ausführungsform auch mindestens einen Rohstoff oder mindestens ein Compound, welcher oder welches als Bindemittel dient, zwar bei Raumtemperatur fest ist, während der Verdichtung unter den Verfahrensbedingungen aber flüssig in Form einer Schmelze vorliegt. Das Bindemittel selber kann einmal geschmolzen auf das Vorgemisch aufgedüst oder zu dem Vorgemisch zugetropft werden, zum anderen hat es sich aber auch als vorteilhaft erwiesen, das Bindemittel in fester Form als Pulver in das Vorgemisch einzubringen. Der Schmelzpunkt bzw. der Erweichungspunkt liegt bei einem Druck von 1 bar bei mindestens 45°C und (insbesondere aus ökonomischen Gründen) vorzugsweise unterhalb von 200°C, insbesondere unterhalb von 150°C. Wird der Binder in Form einer Schmelze in das Vorgemisch eingebracht, so beträgt die Temperatur in dem Schmelzgefäß ebenfalls mehr als 45°C bis maximal etwa 200°C, wobei die Temperatur in dem Schmelzgefäß die Schmelztemperatur bzw. die Temperatur des Erweichungspunkts des Bindemittels bzw. der Bindemittelmischung durchaus signifikant übersteigen kann.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter den unter Verarbeitungsbedingungen vorliegenden Schmelzen auch partielle Schmelzen verstanden, wie sie am Erweichungspunkt und oberhalb davon vorliegen. Wesentlich für die Erfindung ist, daß das Bindemittel oder die Bindemittelmischung unter 45°C in der geordneten festen Form vorliegt, unter den Verfahrensbedingungen aber zumindest plastisch erweicht und als partielle Schmelze vorliegt. Es ist nicht erforderlich, daß das gesamte Bindemittel oder die gesamte Bindemittelmischung als vollständige Schmelze vorliegt, was aber durchaus Vorteile haben kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein nichtwäßriges Bindemittel eingesetzt, das bei Temperaturen bis maximal 130°C, vorzugsweise bis maximal 100°C und insbesondere bis 90°C bereits vollständig als Schmelze vorliegt. Das Bindemittel muß also je nach Verfahren und Verfahrensbedingungen ausgewählt werden oder die Verfahrensbedingungen, insbesondere die Verfahrenstemperatur, müssen – falls ein bestimmtes Bindemittel gewünscht wird – an das Bindemittel angepaßt werden.

Bevorzugte Bindemittel, die allein oder in Mischung mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden können, sind Polyethylenglykole, 1,2-Polypropylenglykole sowie modifizierte Polyethylenglykole und Polypropylenglykole. Zu den modifizierten Polyalkylenglykolen zählen insbesondere die Sulfate und/oder die Disulfate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 12000 und insbesondere zwischen 1000 und 4000. Eine weitere Gruppe besteht aus Mono- und/oder Disuccinaten der Polyalkylenglykole, welche wiederum relative Molekülmassen zwischen 600 und 6000, vorzugsweise zwischen 1000 und 4000 aufweisen. Für eine genauere Beschreibung der modifizierten Polyalkylenglykolether wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/02176 verwiesen. Im Rahmen dieser Erfindung zählen zu Polyethylenglykolen solche Polymere, bei deren Herstellung neben Ethylenglykol ebenso C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Glykole sowie Glycerin und Mischungen aus diesen als Startmoleküle eingesetzt werden. Ferner werden auch ethoxylierte Derivate wie Trimethylolpropan mit 5 bis 30 EO umfaßt.

Die vorzugsweise eingesetzten Polyethylenglykole können eine lineare oder verzweigte Struktur aufweisen, wobei insbesondere lineare Polyethylenglykole bevorzugt sind.

Zu den insbesondere bevorzugten Polyethylenglykolen gehören solche mit relativen Molekülmassen zwischen 2000 und 12000, vorteilhafterweise um 4000, wobei Polyethylenglykole mit relativen Molekülmassen unterhalb 3500 und oberhalb 5000 insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 eingesetzt werden können und derartige Kombinationen vorteilhafterweise zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der Polyethylenglykole, Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 3500 und 5000 aufweisen. Als Bindemittel können jedoch auch Polyethylenglykole eingesetzt werden, welche an sich bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in flüssigem Zustand vorliegen; hier ist vor allem von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 200, 400 und 600 die Rede. Allerdings sollten diese an sich flüssigen Polyethylenglykole nur in einer Mischung mit mindestens einem weiteren Bindemittel eingesetzt werden, wobei diese Mischung wieder den erfindungsge-

müssen Anforderungen genügen muß, also einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt von mindestens oberhalb 45°C aufweisen muß.

Zu den modifizierten Polyethylenglykolen gehören auch ein- oder mehrseitig endgruppenverschlossene Polyethylenglykole, wobei die Endgruppen vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylketten, die linear oder verzweigt sein können, darstellen. Insbesondere weisen die Endgruppen die Alkylketten zwischen C<sub>1</sub> und C<sub>6</sub>, vor allem zwischen C<sub>1</sub> und C<sub>4</sub> auf, wobei auch Isopropyl- und Isobutyl- bzw. tert.-Butyl- durchaus mögliche Alternativen darstellen.

Einseitig endgruppenverschlossene Polyethylenglykolderivate können auch der Formel C<sub>x</sub>(EO)<sub>y</sub>(PO)<sub>z</sub> genügen, wobei C<sub>x</sub> eine Alkylkette mit einer C-Kettenlänge von 1 bis 20, y 50 bis 500 und z 0 bis 20 sein können. Für z = 0 existieren Überschneidungen mit Verbindungen des vorangegangenen Absatzes.

10 Aber auch EO-PO-Polymere (x gleich 0) können als Bindemittel dienen.

Ebenso eignen sich als Bindemittel niedermolekulare Polyvinylpyrrolidone und Derivate von diesen mit relativen Molekülmassen bis maximal 30000. Bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3000 und 30000, beispielsweise um 10000. Polyvinylpyrrolidone werden vorzugsweise nicht als alleinige Bindemittel, sondern in Kombination mit anderen, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen, eingesetzt.

15 Als geeignete weitere Bindemittel haben sich Substanzen erwiesen, welche bereits an sich wasch- oder reinigungsaktive Eigenschaften aufweisen, also beispielsweise nichtionische Tenside mit Schmelzpunkten von mindestens 45°C oder Mischungen aus nichtionischen Tensiden und anderen Bindemitteln. Zu den bevorzugten nichtionischen Tensiden gehören alkoxylierte Fett- oder Oxoalkohole, insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohole. Dabei haben sich Alkoxylierungsgrade, insbesondere Ethoxylierungsgrade von durchschnittlich 18 bis 100 AO, insbesondere EO pro Mol Alkohol und Mischungen  
20 aus diesen als besonders vorteilhaft erwiesen. Vor allem Fettalkohole mit durchschnittlich 18 bis 35 EO, insbesondere mit durchschnittlich 20 bis 25 EO, zeigen vorteilhafte Bindereigenschaften im Sinne der vorliegenden Erfindung. Gegebenenfalls können in Bindemittelmischungen auch ethoxylierte Alkohole mit durchschnittlich weniger EO-Einheiten, pro Mol Alkohol enthalten sein, beispielsweise Talgfettalkohol mit 14 EO. Allerdings ist es bevorzugt, diese relativ niedrig ethoxylierten Alkohole nur in Mischung mit höher ethoxylierten Alkoholen einzusetzen. Vorteilhafterweise beträgt  
25 der Gehalt der Bindemittel an diesen relativ niedrig ethoxylierten Alkoholen weniger als 50 Gew.-%, insbesondere weniger als 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Bindemittel. Vor allem üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte nichtionische Tenside wie C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole mit durchschnittlich 3 bis 7 EO, welche bei Temperaturen bis zu 30°C (1 bar) an sich flüssig vorliegen, sind vorzugsweise – falls überhaupt – in den Bindemittelmischungen nur in den Mengen vorhanden, daß dadurch 0 bis maximal 10 Gew.-%, insbesondere 0 bis 5 Gew.-% dieser nichtionischen Tenside in den Rohstoff-Compounds enthalten sind. Wie bereits oben beschrieben ist es allerdings weniger bevorzugt, in den Bindemittelmischungen bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside einzusetzen. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform sind derartige nichtionische Tenside deshalb kein Bestandteil der Bindemittelmischung, da diese nicht nur den Erweichungspunkt der Mischung herabsetzen, sondern auch zur Klebrigkeit des Endprodukts beitragen können und außerdem durch ihre Neigung, beim Kontakt mit Wasser zu Vergelungen zu führen, auch  
35 dem Erfordernis der schnellen Auflösung des Bindemittels/der Trennwand im Endprodukt häufig nicht im gewünschten Umfang genügen. Ebenso ist es nicht bevorzugt, daß übliche in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte Aniontenside oder deren Vorstufen, die Aniontensidsäuren, in der Bindemittelmischung enthalten sind. C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole oder reiner C<sub>18</sub>-Fettalkohol mit mehr als 50 EO, vorzugsweise mit etwa 80 EO, haben sich hingegen als hervorragend geeignete Bindemittel erwiesen, die allein oder in Kombination mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden  
40 können.

Andere nichtionische Tenside, die als Bindemittel geeignet sind, stellen die nicht zu Vergelungen neigenden Fettsäuremethylesterethoxylate, insbesondere solche mit durchschnittlich 10 bis 25 EO dar (genauere Beschreibung dieser Stoffgruppe siehe unten). Besonders bevorzugte Vertreter dieser Stoffgruppe sind überwiegend auf C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren basierende Methylester, beispielsweise gehärteter Rindertalgmethylester mit durchschnittlich 12 EO oder mit durchschnittlich 20 EO.

Eine weitere Substanzklasse, die als Bindemittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet ist, stellen ethoxylierte Fettsäuren mit 2 bis 100 EO dar, deren "Fettsäure"-Reste im Rahmen dieser Erfindung linear oder verzweigt sein können. Dabei sind vor allem derartige Ethoxylate bevorzugt, die eine eingeeengte Homologenverteilung (NRE) und/oder einen Schmelzpunkt oberhalb von 50°C aufweisen. Derartige Fettsäureethoxylate können als alleiniges Bindemittel oder  
50 in Kombination mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden, während die nicht-ethoxylierten Natrium- und Kaliumseifen weniger bevorzugt sind und nur in Kombination mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden.

Ebenso sind aber auch Hydroxymischether, die gemäß der Lehre der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 754 667 (BASF) durch Ringöffnung von Epoxiden ungesättigter Fettsäureester erhalten werden können, als Bindemittel, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen, den vorgenannten Fettsäuremethylesterethoxylaten oder den  
55 Fettsäureethoxylaten, geeignet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel eine Mischung eingesetzt, welche C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 bis 4000 enthält.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel eine Mischung eingesetzt, welche  
60 überwiegend auf C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren basierende Methylester mit durchschnittlich 10 bis 25 EO, insbesondere gehärteten Rindertalgmethylester mit durchschnittlich 12 EO oder durchschnittlich 20 EO, und einem C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und/oder Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 bis 4000 enthält.

Als besonders vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung haben sich Bindemittel erwiesen, die entweder allein auf  
65 Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 oder auf einer Mischung aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate oder auf einer Mischung aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO, einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate und einem Polyethylenglykol, insbesondere mit einer relativen Molekül-



masse um 4000, basieren. Dabei sind Mischungen von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse um 4000 mit den genannten Fettsäuremethylesterethoxylaten oder mit C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol mit 20 EO im Gewichtsverhältnis 1 : 1 oder darüber besonders bevorzugt.

Andere Rohstoffe wie beispielsweise Trimethylolpropylene (Handelsprodukte der Firma BASF, Bundesrepublik Deutschland) können zwar in Bindemittelmischungen, insbesondere in Mischung mit Polyethylenglykolen, enthalten sein; sie können jedoch nicht als alleiniges Bindemittel eingesetzt werden, da sie zwar eine bindende/klebende Funktion erfüllen, jedoch keine desintegrierende Wirkung aufweisen.

Außerdem können als weitere Bindemittel allein oder in Kombination mit anderen Bindemitteln auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub> eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1, 2 bis 1,4. Insbesondere sind solche Alkylglykoside geeignet, welche einen Erweichungsgrad oberhalb 80°C und einen Schmelzpunkt oberhalb von 140°C aufweisen. Ebenfalls geeignet sind hochkonzentrierte Compounds mit Gehalten von mindestens 70 Gew.-% Alkylglykosiden, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-% Alkylglykosiden. Unter Einsatz hoher Scherkräfte kann die Schmelzagglomeration und insbesondere die Schmelzextrusion mit derartig hochkonzentrierten Compounds bereits bei Temperaturen durchgeführt werden, welche oberhalb des Erweichungspunkts, aber noch unterhalb der Schmelztemperatur liegen. Obwohl Alkylglykoside auch als alleinige Binder eingesetzt werden können, ist es bevorzugt, Mischungen aus Alkylglykosiden und anderen Bindemitteln einzusetzen. Insbesondere sind hier Mischungen aus Polyethylenglykolen und Alkylglykosiden, vorteilhafterweise in Gewichtsverhältnissen von 25 : 1 bis 1 : 5 unter besonderer Bevorzugung von 10 : 1 bis 2 : 1.

Ebenfalls als Bindemittel, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen und/oder Alkylglykosiden, geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der R<sup>2</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

$$R^1$$

$$|$$

$$R^2-CO-N-[Z]$$

$$(I)$$

Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),

$$R^4-O-R^5$$

$$|$$

$$(II)$$

$$R^3-CO-N-[Z]$$

in der R<sup>3</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>4</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>5</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden. Besonders bevorzugte Glucamide schmelzen bereits bei 95 bis 105°C. Aber auch hier – wie bei den Alkylglykosiden – reichen im erfindungsgemäßen Verfahren normalerweise Arbeitstemperaturen aus, welche oberhalb der Erweichungstemperatur, aber unterhalb der Schmelztemperatur liegen.

Wasserfrei gequollene Polymere, die im Sinne der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Bindemittel eingesetzt werden können, sind solche, die in nicht-wäßrigen Flüssigkeiten zu gelartigen Zuständen führen. Geeignet sind insbesondere solche Systeme aus nicht-wäßriger Flüssigkeit und Polymer, die bei Raumtemperatur bei Anwesenheit des Polymers eine mindestens 20-fach, insbesondere 300-fach bis 5000-fach höhere Viskosität aufweisen als die nicht-wäßrige Flüssigkeit alleine. Die Viskosität des Bindemittels, das heißt in diesem Fall der Kombination aus nicht-wäßriger Flüssigkeit und Polymer, liegt bei Raumtemperatur vorzugsweise im Bereich von 200 mPas bis 10 000 mPas, insbesondere von 400 mPas bis 6 000 mPas, gemessen zum Beispiel mit Hilfe eines Brookfield-Rotationsviskosimeters (Brookfield DV2, Spindel 2 bei 20 Upm). Bei höherer Temperatur, zum Beispiel 60°C, weicht die Viskosität vorzugsweise nur relativ wenig von den Werten bei Raumtemperatur ab und liegt bevorzugt im Bereich von 250 mPas bis 2500 mPas. Zu den geeigneten Flüssigkeiten gehören bei Raumtemperatur flüssige ein-, zwei- oder dreiwertige Alkohole mit Siedepunkten (bei 1 bar)



über 80°C, insbesondere über 120°C, wie zum Beispiel n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, s-Butanol, iso-Butanol, Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Di- oder Triethylen- oder -propylenglykol oder deren Mischungen, insbesondere Glycerin und/oder Ethylenglykol, und die bei Raumtemperatur flüssigen Vertreter der bereits oben angeführten nichtionischen Tenside. Obwohl derartige nichtionische Tenside bekanntermaßen dazu neigen, beim Kontakt mit Wasser zu vergelen, tritt bei ihrem Einsatz als nichtwäßriges Lösungsmittel für das Polymer im erfindungsgemäß eingesetzten Bindemittel keine Klebrigkeit des Endprodukts auf. Als Polymere, die in derartigen wasserfreien Flüssigkeiten zu gequollenen Systemen führen, eignen sich Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure, Polyvinylalkohol, Xanthan, teilhydrolysierte Stärken, Alginate, Amylopektin, Methylether-, Hydroxyethylether-, Hydroxypropylether- und/oder Hydroxybutylethergruppen-tragende Stärken oder Cellulosen, phosphatierte Stärken wie Stärkedisphosphat, aber auch anorganische Polymere wie Schichtsilikate sowie deren Gemische. Unter den Polyvinylpyrrolidonen sind solche mit relativen Molekülmassen bis maximal 30000 bevorzugt. Insbesondere bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3000 und 30000, beispielsweise um 10000. Zu den bevorzugt verwendeten Polymeren gehören auch Hydroxypropylstärke und Stärkediphosphat. Die Konzentration der Polymere in den wasserfreien Flüssigkeiten beträgt vorzugsweise 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere etwa 6 Gew.-% bis 12 Gew.-%.

Besonders vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung enthalten als Bindemittel derartige gequollene Polymere.

Der Gehalt an Bindemittel bzw. Bindemitteln im Vorgemisch vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, aber weniger als 20 Gew.-%, insbesondere weniger als 15 Gew.-% unter besonderer Bevorzugung von Mengen im Bereich von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Im weiteren Verlauf der Beschreibung dieser Erfindung wird einfachheitshalber nur noch von einem oder dem Bindemittel die Rede sein. Dabei soll jedoch klargelegt sein, daß an sich immer auch der Einsatz von mehreren, verschiedenen Bindemitteln und Mischungen aus verschiedenen Bindemitteln möglich ist.

Zur Erläuterung des eigentlichen Extrusionsverfahrens wird hiermit ausdrücklich auf die obengenannten Patente und Patentanmeldungen des Standes der Technik verwiesen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem Planetwalzenextruder oder einem 2-Wellen-Extruder bzw. 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck verdichtet, plastifiziert, in Form von Strängen durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers abgeschlagen. Die Abmessungen der bevorzugten extrudierten Formkörper wurden bereits oben beschrieben.

Ein weiteres wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß der Energieeintrag in den Extruder pro kg der zu extrudierenden Formkörpermasse vorzugsweise 0,008 bis 0,08 kWh beträgt. Vorzugsweise liegt der Energieeintrag zwischen 0,015 und 0,04 kWh/kg und insbesondere bei 0,02 bis 0,035 kWh/kg. Bei einem Energieeintrag unterhalb von 0,005 kWh/kg wird die zu extrudierende Formmasse derart weich, daß ein Abschlag des extrudierten Strangs direkt nach dem Austritt aus der Lochplatte nur noch in Ausnahmefällen möglich sein wird. Vorzugsweise wird deshalb ein Energieeintrag von 0,008 kWh/kg nicht unterschritten. Mit steigendem Energieeintrag wird die zu extrudierende Formmasse härter, und der Druck im Extruderkopf steigt an. Oberhalb von 0,1 kWh/kg wird die zu extrudierende Formmasse derart hart, daß nur noch kleine Durchsätze durch den Extruder möglich sind. Aus ökonomischen Gründen ist es daher bevorzugt, daß der Energieeintrag nicht oberhalb von 0,08 kWh/kg liegt.

Weiterhin ist es möglich, das noch plastische Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet. Falls gewünscht können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, daß in dieser Stufe nur geringe Mengen an Feinkornanteil entstehen. Eine Trocknung, welche in den obengenannten Dokumenten des Standes der Technik als bevorzugte Ausführungsform beschrieben wird, erübrigt sich aber im Rahmen der vorliegenden Erfindung, da das Verfahren erfindungsgemäß im wesentlichen wasserfrei, also ohne die Zugabe von freiem, nichtgebundenem Wasser erfolgt.

Alternativ können Extrusionen/Verpressungen auch in Niedrigdruckextrudern, in der Kahl-Presse, im Bextruder (Firma Bepex) oder im Plastagglomerator der Firma Pallmann, der in Variation zu einer Pelletpresse innen Werkzeuge aufweist, wodurch das Vorgemisch beim Drehen verdichtet wird, und bei dem das kompaktierte Vorgemisch durch Siebkörbe gedrückt wird, durchgeführt werden. Im Planetwalzenextruder der Firma Entex wird das Vorgemisch extrem homogenisiert. Die Extrusion wird daher schon bei relativ niedrigen Drucken möglich.

Es hat sich gezeigt, daß sich relativ niedrige Extrusionsdrucke positiv auf das Rückstandsverhalten der Formkörper in der wäßrigen Anwendung auswirken. Vorzugsweise wird deshalb nur mit kurzzeitigem Druckaufbau, wenn das Vorgemisch durch den Spalt der Lochdüsenbohrungen gepreßt wird, gearbeitet. Vorzugsweise wird bei Kopfdrucken von etwa 5 bis 150 bar gearbeitet, wobei Drucke von 10 bis 100 bar und insbesondere von 20 bis 75 bar besonders bevorzugt sind. Damit können die erforderlichen Drucke durchaus niedriger liegen als in der wasserhaltigen Extrusionsvariante gemäß der Lehre des europäischen Patents EP-B-0 486 592, in der ein Mindestdruck von 25 bar als erforderlich angegeben wurde, damit der extrudierte Strang nach dem Austritt aus der Lochform direkt geschnitten werden konnte.

Dabei werden Kopftemperaturen im Extruder von 30 bis 90°C und insbesondere von 40 bis 80°C bevorzugt, wobei Kopftemperaturen von 50 bis 60°C besonders vorteilhaft sein können.

In einer bevorzugten Ausführungsform, in der Schmelzen als Bindemittel eingesetzt werden, sieht die Erfindung nun vor, daß die Temperaturführung im Übergangsbereich der Schnecke, des Vorverteilers und der Düsenplatte derart gestaltet ist, daß die Schmelztemperatur des Bindemittels bzw. die obere Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zumindest erreicht, vorzugsweise aber überschritten wird. Dabei liegt die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Extrusion vorzugsweise unterhalb von 2 Minuten und insbesondere in einem Bereich zwischen 20 Sekunden und 1 Minute.

Die zu extrudierenden Vorgemische zeigen häufig ein rheopexes Verhalten, wenn bei hohem Druck eine zu niedrige Schergeschwindigkeit vorliegt. Rheopexie bedeutet die Zunahme der Viskosität infolge andauernder Einwirkung mecha-

nischer Kräfte mit anschließender Wiederabnahme nach Aufhören der Beanspruchung; während unter Dilatanz der Viskositätsanstieg mit zunehmender Schergeschwindigkeit verstanden wird, tritt bei Rheopexie ein Viskositätsanstieg bei konstanter Schergeschwindigkeit mit zunehmender Verweilzeit auf. Rheopexie ist damit quasi eine zeitverzögerte Dilatanz. Damit das Produkt im Extruder nicht "stehen bleibt", wird der Extruder vorzugsweise mit einer Mindestspritzgeschwindigkeit von 0,8 cm/s gefahren. Bevorzugte Spritzgeschwindigkeiten liegen im Bereich von 0,8 bis 20 cm/s, insbesondere von 1,5 bis 10 cm/s unter ganz besonderer Bevorzugung von 4 bis 6 cm/s. 5

Aber nicht nur die Spritzgeschwindigkeit hat einen Einfluß auf die verfahrenstechnisch sichere Extrusion der Vormische, sondern auch die Schnittgeschwindigkeit (Geschwindigkeit der rotierenden Messer) sollte entsprechend auf die Spritzgeschwindigkeit abgestellt sein. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird daher mit Schnittgeschwindigkeiten gearbeitet, die etwa 50 bis 100 mal oberhalb der Spritzgeschwindigkeit liegen. Bevorzugte Schnittgeschwindigkeiten liegen im Bereich von 1 bis 10 m/s, insbesondere von 2 bis 5 m/s unter besonderer Bevorzugung von 2 bis 3 m/s. 10

Gemäß der Lehre des europäischen Patents EP-B-0 S 18 888 wird das Vorgemisch durch eine Lochplatte mit einer Vielzahl von Bohrungen gepreßt, welche einen einlaßseitigen Bereich mit größerem und einen auslaßseitigen Bereich mit kleinerem Durchmesser aufweisen. Diese düsenartige Struktur der Bohrungen war erforderlich, um bei Drucken um 25 bar und darüber gleichmäßige und feste Granulate mit relativ kleinem Durchmesser zu erhalten, ohne daß die Bohrungen verstopfen. Bei den erfindungsgemäß als bevorzugt angesehenen wesentlich größeren Abmessungen der Formkörper mit einer Breite von 3 bis 35 mm sind derartige Vorsichtsmaßnahmen nicht zwingend erforderlich bzw. sogar schädlich. Ansonsten kann aber im Hinblick auf die Konstruktion und insbesondere im Hinblick auf die Kopfplatte des Extruders auf das europäische Patent EP-B-0 518 888 verwiesen werden. 15 20

Wie dort bereits angegeben, besteht auch im erfindungsgemäßen Verfahren ein Problem darin, eine gleichmäßige Druckverteilung auf den gesamten Querschnitt der die Bohrungen enthaltenden Lochplatte des Extruderkopfs zu erreichen. Nur wenn eine gleichmäßige Druckverteilung vorliegt, tritt die extrudierte Masse aus den einzelnen Öffnungen mit der jeweils gleichen Spritzgeschwindigkeit aus, und nur dann können die austretenden Stränge von dem vor der Lochplatte rotierenden Messer auch in gleich lange Formkörper geschnitten werden. Wie in der EP-B-0 S 18 888 vorgeschlagen, wird deshalb auch in dem erfindungsgemäßen Verfahren das Vorgemisch an einem innerhalb des Extruderkopfs mit Abstand von der Extruderschnecke angeordneten und mit der Kegelspitze auf die Extruderschnecke weisenden Verteilerkörper, auch Verdrängerkegel genannt, vorbei durch die Bohrungen gepreßt wird. 25

Ebenso ist es aus verfahrenstechnischer Sicht bevorzugt, daß die Bohrungen in Lochscheiben angeordnet sind, welche von einer Trägerplatte gehalten werden. In dem europäischen Patent EP-B-0 518 888 wird ausführlich auf die Vorteile einer derartigen Trägerplatte eingegangen. Anstelle einer Trägerplatte mit darin eingesetzten einzelnen Lochscheiben können selbstverständlich auch die Bohrungen direkt in einer Lochplatte angeordnet sein, insbesondere in mehreren konzentrischen Reihen. Dann muß aber darauf geachtet werden, daß ein mögliches Durchbiegen der Lochplatte verhindert wird. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es kein wesentlicher Faktor, ob eine einzige Lochplatte oder eine Trägerplatte mit einzelnen Lochscheiben benutzt werden. Der Ausdruck Lochplatte wird hier deshalb auch synonym für eine Trägerplatte mit einzelnen Lochscheiben verwendet. Wie viele Bohrungen eine derartige Lochplatte aufweisen soll, hängt im wesentlichen von der Spritzgeschwindigkeit ab. 30 35

Zur weiteren Verbesserung des Druckausgleichs innerhalb der zu extrudierenden Masse wird vorgeschlagen, daß die Formmasse innerhalb des Extruderkopfs durch einen zwischen dem Verteilerkörper und der Lochplatte angeordneten Vorverteiler gepreßt wird. Der Vorverteiler sorgt für einen Druckausgleich zwischen den einzelnen Bohrungen. Für das weitere, eine störungsfreie Extrusion garantierende Vorgehen wird wiederum auf die Lehre des europäischen Patents EP-B-0 518 888 verwiesen. 40

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Hohlkörper hergestellt, welche "online" im Extruder gefüllt werden. Dabei wird vorteilhafterweise der Hohlkörper mit einer Flüssigkeit gefüllt, welche insbesondere mittels einer Pumpe oder mehrerer Pumpen über eine Durchführung oder mehrere Durchführungen im Extruderkopf kontinuierlich durchgeführt wird. Die im Extruder erzeugten Hohlkörper können aber nicht nur mit Flüssigkeiten gefüllt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Hohlkörper mit einer plastifizierbaren Masse insbesondere wiederum kontinuierlich gefüllt. Dies kann vorteilhafterweise über eine Durchführung im Extruderkopf mittels eines zweiten Extruders erfolgen. 45

In dem zu extrudierenden Vorgemisch können außer den bereits genannten Inhaltsstoffen alle üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten Inhaltsstoffe, insbesondere anionische, nichtionische, kationische, amphotere oder zwitterionische Tenside in fester Form und in beliebigen Mengen, beispielsweise zwischen 5 und 40 Gew.-%, aber auch anorganische und/oder organische Buildersubstanzen, Bleichmittel, insbesondere Peroxybleichmittel, aufgrund der wasserfreien Vorgehensweise gegebenenfalls auch zusätzlich Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren, Farbübertragungsinhibitoren, Polymere, welche das Schmutzablösevermögen steigern und/oder das Wiederanschmutzen verhindern, Schauminhibitoren, Enzyme, insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen und/oder Cellulasen, stabilisierende Inhaltsstoffe wie Phosphonate, Farb- und Duftstoffe sowie Alkalisierungsmittel wie Carbonate, Bicarbonate, Sesquicarbonate, amorphe Silikate, aber auch Neutralsalze wie Natriumsulfat oder Natriumchlorid eingesetzt werden. 50 55

Für die detailliertere Beschreibung der möglichen Inhaltsstoffe der erfindungsgemäß hergestellten Wasch- oder Reinigungsmittel oder der Compounds hierfür wird ausdrücklich auf die bekannten Patente und Patentanmeldungen auf diesem technischen Gebiet, insbesondere auf die bereits oben zitierten Anmeldungen und Patente auf dem Gebiet der wasserhaltigen und im wesentlichen wasserfreien Extrusion von Wasch- oder Reinigungsmitteln verwiesen. 60

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Farbstoff, ein Farbstoffgemisch oder werden verschiedene separate Farbstoffe eingesetzt. Dabei kann die Farbstoffzumischung einmal bereits bei der separaten Herstellung des Vorgemisches erfolgen. Vorzugsweise werden jedoch farbige Formkörper, wobei der Farbstoff bzw. die Farbstoffmischung gelöst bzw. die Farbstoffdispersion oder Farbstoffemulsion im Extruder über an der Kopfplatte angebrachte Düsen zudosiert wird. Als Lösungsmittel für den Farbstoff oder die Farbstoffe werden häufig Wasser oder die in der Rezeptur vorhandenen bei Temperaturen unterhalb von 45°C flüssigen nichtionischen Tenside eingesetzt, wobei 65



im Falle von wäßrigen Farbstofflösungen darauf geachtet werden muß, daß der Eintrag an freiem Wasser so gering ist, daß im zu extrudierenden Vorgemisch der freie Wassergehalt nicht über 2 Gew.-%, bezogen auf das Vorgemisch ansteigt.

Die so hergestellten Formkörper können also einfarbig, aber auch mehrfarbig oder teilcoloriert sein. Die so hergestellten Formkörper können auch ein- oder mehrphasig sein, wobei nicht nur Formkörper mit verschiedene Schichten, also beispielsweise 2 oder 3 Schichten, sondern auch gefüllte Hohlkörper als mehrphasige Formkörper angesehen werden. Vorteilhafterweise können somit mehrphasige Formkörper und Figuren hergestellt werden, welche pro Phase eine andere Farbe aufweisen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper können im Prinzip derart zusammengesetzt sein, daß die Formkörper an sich schon ein komplettes Wasch- oder Reinigungsmittel ergeben oder nur geringe Mengen anderer Inhaltsstoffe nachträglich zu den Formkörpern zugemischt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Formkörper bzw. die Figuren in Mengen von 50 bis 100 Gew.-% in Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird aber nicht nur ein bestimmter Formkörper bzw. eine bestimmte Figur, sondern Figurenmischungen, insbesondere in Mengen von 50 bis 100 Gew.-% in Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Wasch- oder Reinigungsmittel zu mehr als 50 Gew.-% und insbesondere im wesentlichen aus einem Gemisch aus weißen und farbigen Würfeln, Kugeln und/oder Dreiecken. Derartige Wasch- oder Reinigungsmittel stellen absolut neuartige Erscheinungsformen auf diesem Sektor dar.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, daß die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper in Figurenform oder auch Figurenmischungen lediglich in Mengen von 1 bis 25 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 3 bis 10 Gew.-% zu anderen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln zugemischt werden.

Insbesondere farbige Formkörper können dabei als Sprengel genutzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besitzen die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper bzw. Figuren aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung eine bestimmte für den Wasch- oder Reinigungsprozeß vorteilhafte Funktion. Beispielsweise können auf diese Art und Weise hergestellte Formkörper bzw. Figuren als waschkraftverstärkende, wasserenthärtende, die Bleichleistung erhöhende, Parfümöle tragende Additive in Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet werden. Vorteilhafterweise lassen sich Formen und Farben mit der Funktion der Figuren verknüpfen, wodurch nicht nur eine ästhetisch ansprechende Ausführungsform von Wasch- oder Reinigungsmitteln geschaffen wird, sondern auch der Verbraucher direkt den einzelnen in den Wasch- oder Reinigungsmitteln enthaltenden Figuren ansehen kann, welchen Beitrag zum Wasch- oder Reinigungsprozeß diese Bestandteile leisten.

Derartige Figuren, bei denen Form, Farbe und Funktion miteinander korrelieren, bieten sich in idealer Weise auch als Bestandteile eines Baukastensystems an. Verwechselungen der einzelnen Bestandteile des Baukastensystems durch den Verbraucher, welche bei herkömmlichen Systemen insbesondere beim Nachfüllen von Vorratspackungen durch den Verbraucher oder beim Aufbewahren der einzelnen Bestandteile des Baukastensystems in nicht eindeutig gekennzeichneten Vorratsgefäßen und anschließender Verwendung durch den Verbraucher auftreten können, sind hier ausgeschlossen.

Beispiele für das Verknüpfen von Formen und Farben mit Funktionen:

- rote Blüte/Parfümöl
- mehrfarbige Blüten/Colorwaschmittel, Waschmittel für farbige Textilien
- bunte Früchte/Duft (Fruchtduft)
- farbige, insbesondere grüne Nadeln, Blätter oder Blüten/umweltschonendes Waschmittel ggf. mit entsprechendem Duft
- grünes Dreieck/Bleichbooster
- blaue Kugel/Fleckensalz
- gelbe Sternchen/optische Aufheller
- rosarot gefüllte Makkaroni-Abschnitte/Additiv für die Feinwäsche oder Feinwaschmittel
- weiße Schafe oder blaue Wolken/Pflege für Wolle oder Feinwaschmittel
- blaue Fische/Wasserenthärter
- weiße Würfel/Buildersubstanzen
- gelbe Buchstaben/Waschkraftverstärker
- schwarze, dunkelgrüne, dunkelblaue Sterne/Pflegeadditiv für dunkle Textilien
- roter Weihnachtsmann/Hinweis auf Weihnachten grüner Tannenbaum/Hinweis auf Weihnachten
- bunte Osterhasen/Hinweis auf Ostern

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäß hergestellten extrudierten Formkörper oder Figuren in Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, insbesondere in Waschmitteltabletten, eingesetzt werden. Hierfür werden die erfindungsgemäß hergestellten extrudierten Formkörper mit anderen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln in einem weiteren Verfahrensschritt zu Formkörpern in Tablettenform verpreßt. Die Form derartiger Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten kann verschiedenartig sein. Zur weiteren Erläuterung wird auf Publikationen und Patentanmeldungen zum Thema Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten des Standes der Technik verwiesen. Insbesondere seien hier genannt die deutsche Patentanmeldung DE-A-197 10 254, die deutsche Patentanmeldung DE-A-197 09 991 und die internationale Patentanmeldung WO-A-98/40463.

## Beispiele

## 1. Beispiel

## Herstellung von Figuren

5

Die Vermischung und Verdichtung der Einsatzstoffe, die Zerkleinerung des Extruderstranges durch Abschlaggranulation sowie die Kühlung der Extrudate erfolgte unter Einsatz eines 2-Schneckenextruders gemäß der EP-B-0 486 592 und WO-A-98/12299, wobei jedoch figurenhaltig ausgebildete Plättchen in der Kopfplatte eingesetzt wurden. Je nach Bedarf (abhängig von der gewünschten Figur) wurden dabei figurenhaltig ausgebildeten Plättchen mit Stegen und feststehenden Kernen eingesetzt, so daß ein oder mehrere Löcher in der Figur entstehen. Für die Herstellung von Hohlkörpern, die während der Extrusion mit Gelen, Schmelzen, Pasten oder pastifizierbaren Massen gefüllt werden können, wurden hohle Kerne eingesetzt. Hierfür wurden eine Durchführung im Zylinderkopf und eine Zahnradpumpe installiert, wobei die Durchführung mit den hohlen Kernen verbunden war. 10

Sofern weiter unten nichts anderes angegeben wird, wurden Figuren mit folgender Zusammensetzung (Angabe in Gew.-%) hergestellt: 15

Zeolith (wasserfreie Aktivsubstanz)	35,5	
Talgfettalkohol mit 5 EO	1,0	
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Natriumfettsäureseife	1,0	20
Alkylbenzolsulfonat (Natriumsalz)	17,3	
Natriumsulfat	2,9	
Sokalan CP S®	6,1	
opt. Aufheller	1, 2	
Fettalkylsulfat-Granulat mit 90% Aktivsubstanz	9,1	25
Natriumcitrat	4,8	
Polyethylenglykol 4000	3,0	
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Alkohol mit 7 EO	7,1	
Rest zu 100%	Kleinkomponenten/Wasser	30

Sokalan CPS® ist ein copolymeres Salz der Acrylsäure und der Maleinsäure (Handelsprodukt der BASF).

Zur Herstellung der einzelnen Figuren wurde ein Plättchen mit der entsprechend gewünschten Form in die Kopfplatte eines Lihotzky-Gegenläufer 2-Wellen-Extruders mit 62,8 mm Schneckendurchmesser eingesetzt. 35

Durchsatz:	40 bis 50 kg/h	
Abschlagtemperatur:	65–72°C	
Leistungseintrag:	ca. 0,04 kWh/kg	
Schneckendrehzahl:	40 bis 50 Upm	40

## Herstellung von Sternen 1a und 1b

Größter Sterndurchmesser:	L = 8 mm	
Durchmesser des Innenlochs:	d <sub>i</sub> = 1,5 mm	45
a) Höhe des Sternchens:	H <sub>1a</sub> = ca. 1 mm	
b) Höhe des Sternchens:	H <sub>1b</sub> = ca. 3 mm	
(L/l) = 1,33)		
(H <sub>1a</sub> /L = 0,125)		
(H <sub>1b</sub> /L = 0,375)		50

## Herstellung von Sternen 2a und 2b

Größter Sterndurchmesser:	L = 4 mm	55
Durchmesser des Innenlochs:	d <sub>i</sub> = 1 mm	
a) Höhe des Sternchens:	H <sub>2a</sub> = ca. 1,5 mm	
b) Höhe des Sternchens:	H <sub>2b</sub> = ca. 3 mm	
(L/l = 0,67)		
(H <sub>2a</sub> /L = 0,375)		60
(H <sub>2b</sub> /L = 0,75)		

## Herstellung von Fischen 3

65

Größte Länge:	L = 12 mm
Größte Breite:	5 mm



Höhe/Dicke des Fisches:

$H = \text{ca. } 3 \text{ mm}$

$(L/l = 2)$

$(H/L = 0,25)$

5

#### Herstellung einer Hohlkugel 4

Durchmesser:

$L = 6 \text{ mm}$

Innenloch:

$d_i = 1,5 \text{ mm}$

Höhe/abgelängt:

$H = \text{ca. } 6 \text{ mm}$

10

Der abgeschnittene Hohlzylinder wurde bei  $58^\circ\text{C}$  im Verrunder mit einer Verweilzeit von ca. 3 min. in eine Hohlkugel umgeformt.

15

$(L/l = 1)$   $(H/L = 1)$

#### Herstellung von "Makkaroni" Sa und Sb (gefüllte Hohlkörper)

Durchmesser:

$L = 6 \text{ mm}$

20

Innenloch

$d_i = 1,5 \text{ mm}$

Höhe / abgelängt:

$H_{5a} = 6 \text{ mm}$

$H_{5b} = 16 \text{ mm}$

$(L/l = 1)$

$(H_{5a}/L = 1)$

25

$(H_{5b}/L = 2,7)$

Als Füllung wurde mit einer Zahnradschleuse eine rote erweichbare Masse kontinuierlich in den hohlen Kern gepumpt. Die Temperatur der Masse betrug ca.  $65^\circ\text{C}$ . Die erweichbare Masse bestand aus:

30

$\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkohol mit 7 EO

60 Gew.-% (enthaltend 0,04 Gew.-% Sandolan Rhodamin E-B 400 in gelöster Form)

PEG 4000:

40 Gew.-%

35

#### Herstellung eines farbigen Würfels 6

Durchmesser:

$L = 8 \text{ mm}$

Höhe/abgelängt:

$H = \text{ca. } 8 \text{ mm}$

40

$(L/l = 1,33)$

$(H/L = 1)$

Am Plättchen waren innen direkt am Eintritt der Masse in die Formplatte zwei Düsen (oben und seitlich) angebracht, mit denen eine rote Farbstofflösung (Sandolan Rhodamin in Niotensid gelöst) und eine blaue Farbstofflösung (Sandolan blau in Niotensid gelöst) kontinuierlich gleichzeitig dosiert wurden, so daß Farbstreifen entstanden.

45

#### Herstellung von farbigen Nadeln 7

50

Rezeptur:

49 Gew.-% Natrium- $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ -fettsäureseife

49 Gew.-% Natriumoleat

0,02 Gew.-% Farbstoff

Rest Wasser

Größte Länge (Aufsicht):

$L = 0,5 \text{ mm}$

55

Höhe (abgelängt):

$H = 30 \text{ mm}$

$(L/l = 0,083)$

$(H/L = 5)$

Die Schüttgewichte der ungeordneten Schüttung der Figuren variierten je nach Größe und Form sowie in Abhängigkeit von den hohlen Anteilen und lagen zwischen 300 g/l und 650 g/l.

Es zeigte sich, daß die Lösegeschwindigkeiten der einzelnen Figuren von der Form (und der Oberfläche) der Figuren abhängig waren. Insbesondere die Nadeln 7 und die Sternchen 2a zeigten besonders gute Lösegeschwindigkeiten

65

## 2. Beispiel

## Herstellung von Waschmitteln mit Figuren

Es wurden 100 Gew.-Teile einer Megaperls®-Rezeptur der unten angegebenen Zusammensetzung mit den unten angegebenen Mengen der einzelnen Figuren vermischt und anschließend die Löslichkeit der resultierenden Mischungen mittels des unten beschriebenen L-Tests gemessen und mit dem Wert des Grundmaterials der Megaperls® verglichen. Bei keiner der Mischungen stieg der Wert für den L-Test über 10%. 5

## Zusammensetzung der Megaperls® in Gew.-% 10

Zeolith (wasserfreie Aktivsubstanz)	24,2	
Alkylbenzolsulfonat (Natriumsalz)	11,4	
Natriumsulfat	1,9	
Sokalan CP5®	4,0	15
Fettalkylsulfat	5,0	
Natriumcitrat	4,0	
C12-C18-Alkohol mit 7 EO	4,4	
PEG 4000	3,6	
Percarbonat	17,0	20
Tetraacetylenhydriamin	7,4	
Schauminhibitor-Granulat auf Silikonölbasis	4,0	
Enzyme	2,5	
Rest zu 100%	Kleinkomponenten/Wasser	
Schüttgewicht:	760 g/l	25
L-Test (1,5 min):	5%	

Zur Bestimmung des Rückstandsverhaltens bzw. des Löslichkeitsverhaltens (L-Test) wurden in einem 2-l-Becherglas 8 g des zu testenden Mittels unter Rühren (800 U/min mit Laborrührer/Propeller-Rührkopf 1,5 cm vom Becherglasboden entfernt zentriert) eingestreut und 1,5 Minuten bei 30°C gerührt. Der Versuch, wurde mit Wasser einer Härte von 16°d durchgeführt. Anschließend wurde die Waschlage durch ein Sieb (80 µm) abgesehen. Das Becherglas wurde mit sehr wenig kaltem Wasser über dem Sieb ausgespült. Es erfolgte eine 2fach-Bestimmung. Die Siebe wurden im Trockenschrank bei 40°C ± 2°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Waschmittelnrückstand ausgewogen. Der Rückstand wird als Mittelwert aus den beiden Einzelbestimmungen in Prozent angegeben. Bei Abweichungen der Einzelergebnisse um mehr als 20% voneinander werden üblicherweise weitere Versuche durchgeführt; dies war bei den vorliegenden Untersuchungen aber nicht erforderlich. 30 35

## Zumischung von Figuren in Gew.-Teilen auf je 100 Gew.-Teile Megaperls 40

Stern 1a	16,5	
Stern 1b	9,0	
Stern 2a	> 50	
Stern 2b	9,8	
Fisch 3	6,2	45
Hohlkugel 4	7,3	
Makkaroni 5a	13,5	
Nadeln 7	> 50	

## Patentansprüche 50

1. Verfahren zur Herstellung von extrudierten Formkörpern für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln, wobei ein festes und rieselfähiges Vorgemisch unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45°C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird, **dadurch gekennzeichnet, daß** 55

- Formkörper mit einem spezifischen Leistungseintrag von 0,005 bis 0,1 kWh/kg extrudiert werden, welche eine maximale Länge oder Breite L von 1,4 bis 35 mm aufweisen,
  - das Vorgemisch Einzelrohstoffe und/oder Compounds, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45°C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45°C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthält, 60
  - das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist,
  - im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound eingesetzt wird, der entweder bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45°C in fester Form, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt bzw. vorliegen, oder 65
- bei einem Druck von 1 bar und bei Raumtemperatur ein in nichtwäßriger Lösung gequollenes Polymer darstellt bzw. darstellen, wobei diese Schmelze oder die nichtwäßrige Lösung des gequollenen Polymers als po-



lyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Formkörper mit einer maximalen Länge oder Breite L von 3 bis 35 mm, vorzugsweise von 6 bis 20 mm und insbesondere von 8 bis 12 mm hergestellt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis  $L/l$  zwischen 0,1 und 10, vorzugsweise zwischen 0,2 und 3,0 und insbesondere zwischen 0,4 und 1,5 liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Verfahren ein Verhältnis  $H/L$  von 0,05 bis 15, vorzugsweise von 0,1 bis 5 und insbesondere von 0,3 bis 1, 5 eingestellt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Energieeintrag in den Extruder 0,008 bis 0,08 kWh/kg, vorzugsweise 0,015 bis 0,04 kWh/kg und insbesondere 0,02 bis 0,035 kWh/kg beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Extrusion bei Kopfdrucken von 5 bis 150 bar, vorzugsweise von 10 bis 100 bar und insbesondere von 20 bis 75 bar durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Extruder vorzugsweise mit einer Spritzgeschwindigkeit im Bereich von 0,8 bis 20 cm/s, vorzugsweise von 1, 5 bis 10 cm/s und insbesondere von 4 bis 6 cm/s gefahren wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schnittgeschwindigkeit (Geschwindigkeit der rotierenden Messer) im Bereich von 1 bis 10 m/s, vorzugsweise von 2 bis 5 m/s und insbesondere von 2 bis 3 m/s liegt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß farbige Formkörper hergestellt werden, wobei der Farbstoff bzw. die Farbstoffmischung gelöst bzw. die Farbstoffdispersion oder die Farbstoffemulsion im Extruder über an der Kopfplatte angebrachte Düsen zudosiert wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Hohlkörper über eine Durchführung oder mehrere Durchführungen im Extruderkopf mittels einer Pumpe oder mehrerer Pumpen mit einer Flüssigkeit oder mehreren Flüssigkeiten kontinuierlich gefüllt werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die im Extruder erzeugten Hohlkörper über eine Durchführung im Extruderkopf mittels eines zweiten Extruders mit einer plastifizierbaren Masse kontinuierlich gefüllt werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die extrudierten Formkörper anschließend mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln zu Formkörpern in Tablettenform verpreßt werden.
13. Verwendung der gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellten Figuren oder Figurengemische in oder als Wasch- oder Reinigungsmittel.
14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Figuren oder Figurengemische in Mengen von 50 bis 100 Gew.-% in Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet werden.
15. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Figuren oder Figurengemische als Zumischkomponente oder als Zumischkomponenten in Mengen von 1 bis 25 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 3 bis 10 Gew.-% in Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet werden.
16. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß einphasige Figuren verwendet werden.
17. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß mehrphasige Figuren verwendet werden.
18. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß einfarbige Figuren verwendet werden.
19. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß mehrfarbige oder teilcolorierte Figuren verwendet werden.
20. Verwendung von Figuren nach einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß den Formkörpern/ Figuren aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung eine bestimmte Funktion zugeordnet wird, welche mit Form und/oder Farbe der Figuren korreliert.
21. Verwendung von Figuren nach einem der Ansprüche 13 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteile eines Baukastensystems verwendet werden.
22. Verwendung von Formkörpern oder Figuren, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 11, nach einem der Ansprüche 13 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten eingesetzt werden.